

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-105925

⑬ Int.Cl.⁴
C 01 G 23/00

識別記号 庁内整理番号
Z-7202-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月16日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ホーランドイト型カリウムチタンブロンズの製造法

⑯ 特 願 昭60-246509

⑰ 出 願 昭60(1985)11月1日

⑱ 発 明 者 渡 辺 進 茨城県新治郡桜村竹園3-202-104

⑲ 発 明 者 藤 木 良 規 茨城県新治郡桜村下広岡410-22

⑳ 出 願 人 科学技術庁無機材質研
究所長

明 細 書

1. 発明の名称

ホーランドイト型カリウムチタンブロンズの
製造法

2. 特許請求の範囲

二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物と、加熱により酸化カリウム成分を生成するカリウム化合物を、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/7.9 \sim 1/13$ の割合で混合し、これを常圧あるいは加圧の還元性雰囲気中で $950 \sim 1200$ ℃で加熱することを特徴とする一般式 $K_x Ti_{1-x} O_3$ (ただし、 $x = 0.8 \sim 1.1$)で示されるホーランドイト型カリウムチタンブロンズの製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はホーランドイト型カリウムチタンブロンズの製造法に関する。ホーランドイト型カリウムチタンブロンズの焼結体は室温で 10^{-10} Ω以下、良好な電子伝導性を示し、またイオン伝導性もあるので、半導体、混合導電体、セラミック電子、

電気材料としての利用が期待され、その他触媒、あるいは触媒担体としての利用も期待される。

従来技術

従来、ホーランドイト型カリウムチタンブロンズの製造法としては、次の方法が知られている。

- (1) $K_2Ti_2O_7$ を水中中で 950 ℃で加熱処理する方法。
- (2) 二酸化チタンと硝酸カリウムを真空下で 1000 ℃で 24 時間加熱処理する方法。

しかし、(1)の方法は $K_2Ti_2O_7$ を先ず作る必要があり、それだけ工程が煩雑である欠点がある。また(2)の方法は高温真空下で長時間保持する必要があるため、装置が高価となり、また長時間を必要とする欠点がある。

発明の目的

本発明は従来法の欠点を解消すべくなされたものであり、その目的は、二酸化チタン、炭酸カリウム等をそのまま使用し、真空容器を必要とせず、かつ短時間に製造することが可能な方法を提供することにある。

発明の構成

本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物と、炭酸カリウムのごとく加熱により酸化カリウム^{成分}を生成するカリウム化合物を、特定割合に混合したものを、常圧または僅かな加圧下の還元性雰囲気中で加熱処理すると、従来法における真空下の加熱に比べて短時間にホーランドイト型カリウムチタンブロンズが製造し得られることを究明し得た。この知見に基いて本発明を完成した。

本発明の要旨は、

二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物と、加熱により酸化カリウム^{成分}を生成するカリウム化合物を、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/7.9 \sim 1/13$ の割合で混合し、これを常圧あるいは加圧の還元性雰囲気中で $950 \sim 1200^\circ C$ で加熱することを特徴とするホーランドイト型カリウムチタンブロンズの製造法にある。

本発明において加熱してカリウム酸化物を生成
ましい。

表 - 1

反 応 温 度	出 発 混 合 物 K_2O/TiO_2 モル比		
	$1/8$	$1/8.5$	$1/9$
$950^\circ C$		$\sim 2 \times 10^{-17}$	$\sim 1.6 \times 10^{-16}$
$1050^\circ C$	$\sim 2 \times 10^{-17}$	$\sim 1 \times 10^{-16}$	$\sim 8 \times 10^{-16}$
$1150^\circ C$	$\sim 8 \times 10^{-15}$	$\sim 6 \times 10^{-14}$	$\sim 2 \times 10^{-13}$

また、流量比で示すと概ね以下の通りである。

混合ガス種	$950^\circ C$	$1050^\circ C$	$1150^\circ C$
(I) CO_2/H_2	0.005 以下	0.055 以下	0.35 以下
(E) CO/CO_2	25 以下	8.5 以下	3.6 以下
(W) H_2/H_2O	12 以下	4.5 以下	1.1 以下

加熱温度は $950 \sim 1300^\circ C$ で好ましくは $950 \sim 1200^\circ C$ で、加熱時間 $4 \sim 8$ 時間で得られる。加熱温度が $950^\circ C$ 未満では六チタン酸塩が混入し易く、特に $900^\circ C$ 以下ではその混入を除去し難い。

する塩としては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、磷酸塩、硝酸塩等が挙げられる。

本発明の方法において使用する原料混合物は、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/7.9 \sim 1/13$ 、好ましくは $1/8 \sim 1/10$ の範囲であることが必要である。該モル比が $1/7.9$ 未満であると、六チタン酸塩が混入してきて不純となり、またその比が $1/10$ を超えると、ルチル型 TiO_2 が混合してくる。

この原料の混合に際しては、粉末状のものをを用いて、これらを溶解しにくいアルコール等の液体を加えて均一に混合することが好ましい。

この混合物を適度に乾燥した後、白金等の容器に入れ、雰囲気調整の可能な炉内に置き、 H_2 、 $H_2 - CO_2$ 、 $H_2 - H_2O$ あるいは $CO_2 - CO$ などの還元性気体を通じて空気を置換する。置換後、外部空気が炉内へ逆流しない程度以上の流量で還元性気体を流しながら加熱昇温する。

このように還元性気体を流すことによつて、雰囲気中の酸素分圧を下げる。還元性気体中の酸素分圧上限値は、表-1に示す通りであることが好

一方 $1200^\circ C$ を超えると、カリウム成分の蒸発が始まる。 $1300^\circ C$ で前後までホーランドイト型チタンブロンズの単一生成領域は維持される。

ホーランドイト型チタンブロンズと共生状態でできる共生相の種類は次の通りである。

約 $1/10$ 以上の K_2O/TiO_2 モル比では、表-1の酸素分圧以上で六チタン酸カリウム塩 ($K_2Ti_6O_{13}$) が共生し、六チタン酸カリウム塩の含有量は温度と酸素分圧が一定であれば K_2O 成分の増加に伴い増え、温度と組成が一定であれば酸素分圧の増加に伴い増える。一方 $1/10 \sim 1/13$ モル比では温度が $1150^\circ C$ 以下であると、ルチル型 TiO_2 と共生する。ルチル型 TiO_2 の含有量は温度と酸素分圧が一定であれば TiO_2 成分に比例して増え、温度と組成が一定であれば酸素分圧の増加と共に増える。また、酸素分圧が低過ぎると全モル比域でマクネリ相と共生する。

実施例 1

二酸化チタン粉末と無水炭酸カリウム粉末を、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/8 \sim 1/13$ の範囲に混合し

た。この混合物に少量のアルコールを加えて混合し、乾燥した後振動ミルを用いて1時間再混合した。これを白金容器に入れ、雰囲気調整炉内に置き、炉内の空気を高純度水素と炭酸ガスからなる還元性ガスを流して置換した。なお、還元性ガスは両ガスの所定流量を調整して酸素分圧を変え、合成ゼオライトカラムを通し脱水した後炉内へ導入した。この状態で1150℃、1050℃、及び950℃の温度で4～8時間保持した後室温まで降温した。この実験を系統的に行い、反応生成物をしらべた。その結果を示すと、表-2、表-3、及び表-4の通りであつた。

表 - 2 1150℃

出発混合物 K ₂ O/TiO ₂ モル比	酸素分圧 (atm)	生成物	反応時間 (時間)
1/8	8.5×10^{-15}	BZ \gg Ht	5
	2.7×10^{-14}	BZ \gg Ht	5
	9.2×10^{-14}	BZ > Ht	7
1/8.5	1.4×10^{-14}	BZ	5
	6.0×10^{-14}	BZ \gg Ht	5
	2.2×10^{-13}	BZ > Ht	7
1/9	1.4×10^{-14}	BZ	5
	9.2×10^{-14}	BZ	5
	2.2×10^{-13}	BZ \gg Ht	7
1/10	7.5×10^{-15}	BZ	7
	2.7×10^{-14}	BZ	5
	2.2×10^{-13}	BZ \gg Ht	7
1/11	7.5×10^{-15}	BZ \gg Ru	7
	2.2×10^{-13}	BZ \gg Ru	7
1/13	1.3×10^{-14}	BZ + Ru	8
	7.5×10^{-15}	BZ + Ru	7
	2.2×10^{-13}	BZ + Ru	7

BZ : ホーランド型カリウムチタンブロンズ,
Ht : 六チタン酸塩, Ru : ルチル

表 - 3 1050℃

出発混合物 K ₂ O/TiO ₂ モル比	酸素分圧 (atm)	生成物	反応時間 (時間)
1/8	1.8×10^{-17}	BZ	4
	3.3×10^{-17}	BZ \gg Ht	8
	1.1×10^{-15}	BZ + Ht	4
1/8.5	4.1×10^{-17}	BZ	6
	1.3×10^{-16}	BZ \gg Ht	8
	1.1×10^{-15}	BZ > Ht	4
1/9	4.1×10^{-17}	BZ	6
	8.7×10^{-16}	BZ \gg Ht	8
	1.1×10^{-15}	BZ > Ht	4
1/10	4.1×10^{-17}	BZ	6
	1.3×10^{-16}	BZ	8
	1.1×10^{-15}	BZ \gg Ht	4
1/11	4.1×10^{-17}	BZ \gg Ru	6
	1.1×10^{-15}	BZ \gg Ru	4
1/13	4.1×10^{-17}	BZ + Ru	6
	1.3×10^{-16}	BZ + Ru	8
	1.1×10^{-15}	BZ + Ru	4

BZ, Ht, Ru 表-2 に同じ

表 - 4 950℃

出発混合物 K ₂ O/TiO ₂ モル比	酸素分圧 (atm)	生成物	反応時間 (時間)
1/8	1.1×10^{-19}	BZ > Ht	4
	2.6×10^{-19}	BZ > Ht	5
1/8.5	1.1×10^{-19}	BZ	4
	2.6×10^{-19}	BZ \gg Ht	5
	4.0×10^{-19}	BZ > Ht	8
1/9	1.4×10^{-18}	BZ	6
	1.6×10^{-18}	BZ \gg Ht	4
1/10	1.4×10^{-18}	BZ	6
	1.6×10^{-18}	BZ	4
1/11	6.0×10^{-19}	BZ > Ru	8
1/13	2.6×10^{-19}	BZ + Ru	5
	6.0×10^{-19}	BZ + Ru	8
	1.6×10^{-18}	BZ + Ru	4

BZ, Ht, Ru 表-2 に同じ

実施例 2

ルチル型二酸化チタンと無水炭酸水素カリウム粉末を用いて、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/7.9$ 、 $1/8.5$ 、 $1/9$ の三種類の混合物を作った。これらの各混合物に少量のアルコールを加えて混合した後乾燥した。各々を白金ルツボに入れ、縦型シリコニット雰囲気調整炉内に置き、高純度水素ガスをシリカゲル中を通して脱水し、毎時 1.3 l の流量で炉内へ導入し炉内の空気を置換した。この流量を維持したまま 1100°C に昇温し、約 7 時間保持した。得られた反応生成物は、 $1/7.9$ (比較) では黒色、 $1/8.5$ 及び $1/9$ の場合は暗紫色であつた。

後者の二者はいずれも、X 線回折法でホーランド型カリウムチタンブロンズの単一相からなることが確認された。

実施例 3.

ルチル型二酸化チタン粉末 1.54 g と無水炭酸カリウム 0.24 g ($K_2O/TiO_2 = \text{約 } 1/11$) を用い、実施例 1 と同様にして混合物を作った。これを白金ルツボに入れて炉内に置き、高純度水素ガスと

実施例 1 において示す表 2 ～ 表 4 に示すものと同程度であつた。

発明の効果

本発明の方法によると、原料の混合物をそのまま使用し、真空装置等の高価な装置を使用することなく、短時間に極めて容易にホーランド型カリウムチタンブロンズを製造し得られる優れた効果を奏し得られる。

炭酸ガスをそれぞれ毎時 13.5 l と 0.28 l の流量で合成ゼオライトを充填したカラムを通して炉内に導入した。炉内空気を置換した後、同流量を維持したまま 1200°C まで昇温し、6 時間保持した。得られた反応生成物はホーランド型カリウムチタンブロンズの単一相であつた。

実施例 4.

実施例 3 におけると同じ原料を使用し、 K_2O/TiO_2 モル比で $1/8$ 、 $1/8.5$ 、 $1/9$ 、 $1/10$ 、 $1/11$ 及び $1/13$ の 6 種類の混合物を作り、高純度水素ガスを使用し、反応温度、 950°C 、 1050°C 、及び 1150°C で反応させた。反応時間は 950°C では 4 ～ 6 時間、 1150°C では 4 時間とした。その結果、 $1/8 \sim 1/10$ の出発混合物ではいずれの温度でも、ホーランド型カリウムチタンブロンズを単一相粉末として得られた。 $1/11 \sim 1/13$ の出発混合物ではいずれもホーランド型カリウムチタンブロンズとルチルの共存する粉末が得られた。ルチルの含有量は同反応温度、同出発混合物の組成においては酸素分圧の相違により異なり、

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長

後 藤 優